

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 321 459

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 24905

(54) Procédé et installation pour la préparation de verre au quartz synthétique et utilisation du verre ainsi obtenu.

(55) Classification internationale (Int. Cl.2). C 03 C 3/06, 25/00; G 02 B 5/14.

(22) Date de dépôt 16 août 1976, à 15 h 47 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 16 août 1975, n. P 25 36 457.2 au nom de la demanderesse.

(47) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 18-3-1977.

(71) Déposant : Société dite : HERAEUS QUARZSCHMELZE G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

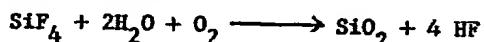
D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

see GB 1492920 or US 4,162,908

La présente invention concerne un procédé et une installation pour la fabrication de verre au quartz synthétique et l'utilisation du verre ainsi préparé.

Pour la préparation de fibres optiques possédant un noyau et une gaine, on souhaite, en particulier dans l'utilisation de verre au quartz de haute pureté, disposer d'un matériau pour la gaine ayant un indice de réfraction plus faible que le matériau du noyau. A cet effet, on a proposé dans la demande de brevet français publiée sous n° 2 206 127 d'utiliser comme matériau pour la gaine du verre au quartz dopé soit par B_2O_3 soit par du fluor. On obtient le verre au quartz dopé au fluor en 10 oxydant SiF_4 selon la réaction suivante :



dans laquelle de faibles quantités de fluor doivent être incorporées dans SiO_2 . Mais on peut aussi provoquer l'oxydation par des procédés dans lesquels il n'y a pas d'eau ou de vapeur d'eau, par exemple dans un plasma à haute fréquence, par conséquent sans formation d'acide fluorhydrique. Il est clair que l'on ne peut préparer de cette manière un verre au quartz dopé au fluor dont le dopage par le fluor produit un abaissement prédéterminé de l'indice de réfraction par rapport à celui du verre au quartz de haute pureté. On comprend donc aussi l'indication du brevet des Etats-Unis 20 d'Amérique n° 3 869 194 selon laquelle les différences obtenues entre l'indice de réfraction du matériau du noyau et du matériau de la gaine dopé au fluor dans une fibre optique sont si faibles que de telles fibres 25 ne sont pas appropriées pour la transmission optique de signaux.

On connaît aussi d'après le brevet de la République Fédérale 25 d'Allemagne n° 1 208 740 la préparation de verre au quartz synthétique qui est sensiblement "exempt d'eau" et, par conséquent, des bandes d'absorption aux longueurs d'ondes de $1,4 \mu$, $2,2 \mu$ et $2,7 \mu$, ci-après dénommé "exempt d'ions OH". On obtient le verre au quartz exempt d'ions OH par oxydation d'un composé du silicium exempt d'hydrogène dans un courant gazeux exempt 30 d'hydrogène, contenant de l'oxygène élémentaire et/ou de l'oxygène lié, et dépôt du produit d'oxydation sous forme d'une masse vitreuse sur un support résistant à la chaleur, le courant gazeux étant envoyé à travers un brûleur à plasma à commande par induction.

L'invention a pour objet un procédé reproductible pour la 35 préparation d'un verre au quartz synthétique exempt d'ions OH, possédant un indice de réfraction prédéterminé, $n_D \leq 1,4570$.

On atteint les buts de l'invention au moyen d'un procédé pour la préparation de verre au quartz synthétique exempt d'ions OH, par oxydation d'un composé de silicium exempt d'hydrogène dans un courant gazeux exempt d'hydrogène, contenant de l'oxygène élémentaire et/ou de 5 l'oxygène lié, et dépôt du produit d'oxydation sous forme d'une masse vitreuse sur un support stable à la chaleur, le courant gazeux étant envoyé dans un brûleur à plasma à commande par induction, ledit procédé étant caractérisé en ce que, pour obtenir un abaissement prédéterminé de l'indice de réfraction du verre au quartz synthétique, on envoie dans 10 la flamme du brûleur à plasma un composé du fluor exempt d'hydrogène à l'état vapeur, se décomposant à la chaleur, en particulier le dichlorodifluorométhane CCl_2F_2 , en quantité d'au moins 500 g/kg de SiO_2 formé. Il s'est ainsi révélé avantageux d'ajouter le composé de fluor à l'état 15 de vapeur à l'oxygène introduit pour le maintien de la flamme du brûleur à plasma. Pour obtenir un produit déposé dont l'indice de réfraction doit se modifier d'une manière préétablie, on élève ou on abaisse avantageusement pendant le procédé de précipitation la quantité du composé de fluor ajouté. Si, dans le cas d'une augmentation de la quantité 20 du composé de fluor, on utilise comme support une tige de verre au quartz synthétique exempt d'ions OH qui se déplace par exemple par rotation, par rapport au brûleur à plasma pendant le dépôt du verre au quartz synthétique exempt d'ions OH, dopé au fluor, il est possible d'obtenir de cette manière un produit de départ pour la préparation de fibres optiques ayant une âme constituée par le matériau de support et une gaine 25 en verre au quartz synthétique dopé au fluor. On obtient une diminution en forme de parabole de l'indice de réfraction dans la gaine lorsqu'on augmente la quantité de composé de fluor ajoutée à mesure qu'augmente l'épaisseur de la gaine. On obtient alors une fibre optique par étirage de ce produit de départ. Au lieu d'une tige en verre au quartz synthétique 30 exempt d'ions OH, on peut utiliser avantageusement une tige de verre au quartz synthétique dont l'indice de réfraction a été augmenté par addition d'ions métalliques augmentant l'indice de réfraction. On utilise avantageusement une tige en verre au quartz synthétique dopé dont l'indice de réfraction diminue avec la distance à l'axe de la tige.

Il s'est révélé avantageux d'utiliser un brûleur avec trois tubes en verre au quartz disposés concentriquement à des distances relatives telles que le tube extérieur dépasse du tube moyen et du tube 35

intérieur et le tube moyen du tube intérieur. On envoie à travers le tube intérieur le gaz de traitement et le composé de silicium, y compris le composé fluoré à l'état de vapeur, et, dans les espaces compris entre le tube intérieur et le tube moyen et entre le tube moyen et le tube extérieur, on envoie un gaz de séparation, de préférence de l'oxygène. Le procédé selon l'invention se caractérise par rapport à l'état de la technique en particulier en ce que le dopage au fluor du verre au quartz synthétique n'est plus soumis à la volonté de l'opérateur, mais se déroule au contraire d'une manière déterminée préalablement établie. On peut 10 obtenir sans difficulté des diminutions de l'indice de réfraction jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1,4532 pour le verre au quartz synthétique préparé selon l'invention, et on assure ainsi que ce verre au quartz soit également approprié pour la préparation de fibres optiques et même, en particulier, aussi pour des fibres optiques dont le noyau consiste en 15 verre au quartz de haute pureté.

L'invention est décrite plus en détail ci-après en référence aux dessins annexés dans lesquels les figures 1 et 2 représentent schématiquement des installations pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

A partir du réservoir 1 à SiCl_4 , on envoie le chlorure de silicium au moyen d'une pompe doseuse 2 par la conduite 3 dans une capsule d'évaporation 4. On envoie de l'oxygène par la conduite 6 dans le récipient 5 contenant la capsule 4. Le mélange $\text{SiCl}_4\text{-O}_2$ formé dans le récipient 5 est envoyé dans le brûleur à plasma à travers un joint rodé 7, 8 en verre au quartz. Le brûleur à plasma est formé d'un récipient métallique 9, 20 d'où sortent les trois tubes 10, 11 et 12 en verre au quartz, étanchéifiés les uns par rapport aux autres et par rapport à l'atmosphère extérieure dans le récipient métallique. Autour de l'extrémité libre du tube extérieur 12, est disposée la bobine d'induction 13, alimentée par le générateur à haute fréquence 14. On introduit par les conduites 15, 16 et 17 disposées 25 tangentiallylement un gaz de travail et les deux gaz de séparation T_1 et T_2 . Dans le bâti 18 contenant le brûleur à plasma, est disposé un tampon 19 en verre au quartz qui sert de support et sur lequel se dépose le verre au quartz synthétique dopé au fluor. Le tampon 19 est maintenu par un support 20 dans une installation 21 qui permet de faire tourner et de 30 35 retirer lentement le tampon pendant le procédé de déposition, comme le montrent les flèches 22 et 23. Il est possible, au moyen du dispositif de positionnement 24 de déplacer le tampon 19 dans les trois directions de l'espace par rapport à la flamme de plasma.

L'allumage du brûleur à plasma s'effectue de la manière habituelle. On introduit de l'argon par les conduites 15 et on "allume" l'argon au moyen d'un bâton de tungstène placé dans le champ de la bobine 13 excitée en haute fréquence. Après ce processus d'allumage, on ajoute 5 lentement de l'oxygène à l'argon et on réduit la teneur en argon du mélange jusqu'à ce que l'on n'envoie plus enfin que de l'oxygène. De la même manière, on envoie par les conduites 16, 17 de l'oxygène comme gaz de séparation T_1 et T_2 .

Dès que le brûleur à plasma fonctionne correctement, on fait 10 pénétrer le tampon 19 dans la flamme 25 et on le chauffe en le faisant simultanément tourner. Lorsqu'on atteint une température d'environ 1900°C, on envoie dans le brûleur à plasma le mélange $\text{SiCl}_4\text{-O}_2$ du récipient 5 et on mélange alors du dichlorodifluorométhane CCl_2F_2 à l'oxygène envoyé par la conduite 15, par exemple en quantité de 0,7 kg/h. SiCl_4 se décompose 15 par l'effet de la température élevée de la flamme de plasma et réagit avec l'oxygène pour donner SiO_2 qui se dépose et se vitrifie sur le tampon 19. CCl_2F_2 se décompose également sous l'effet de la température élevée de la flamme de plasma, et du fluor, par exemple 5000 ppm, est incorporé dans le SiO_2 vitreux déposé.

20 Comme on n'utilise dans le procédé selon l'invention que des gaz ou des vapeurs qui sont exempts d'hydrogène, le produit obtenu, le verre au quartz synthétique dopé au fluor, est exempt d'ions OH.

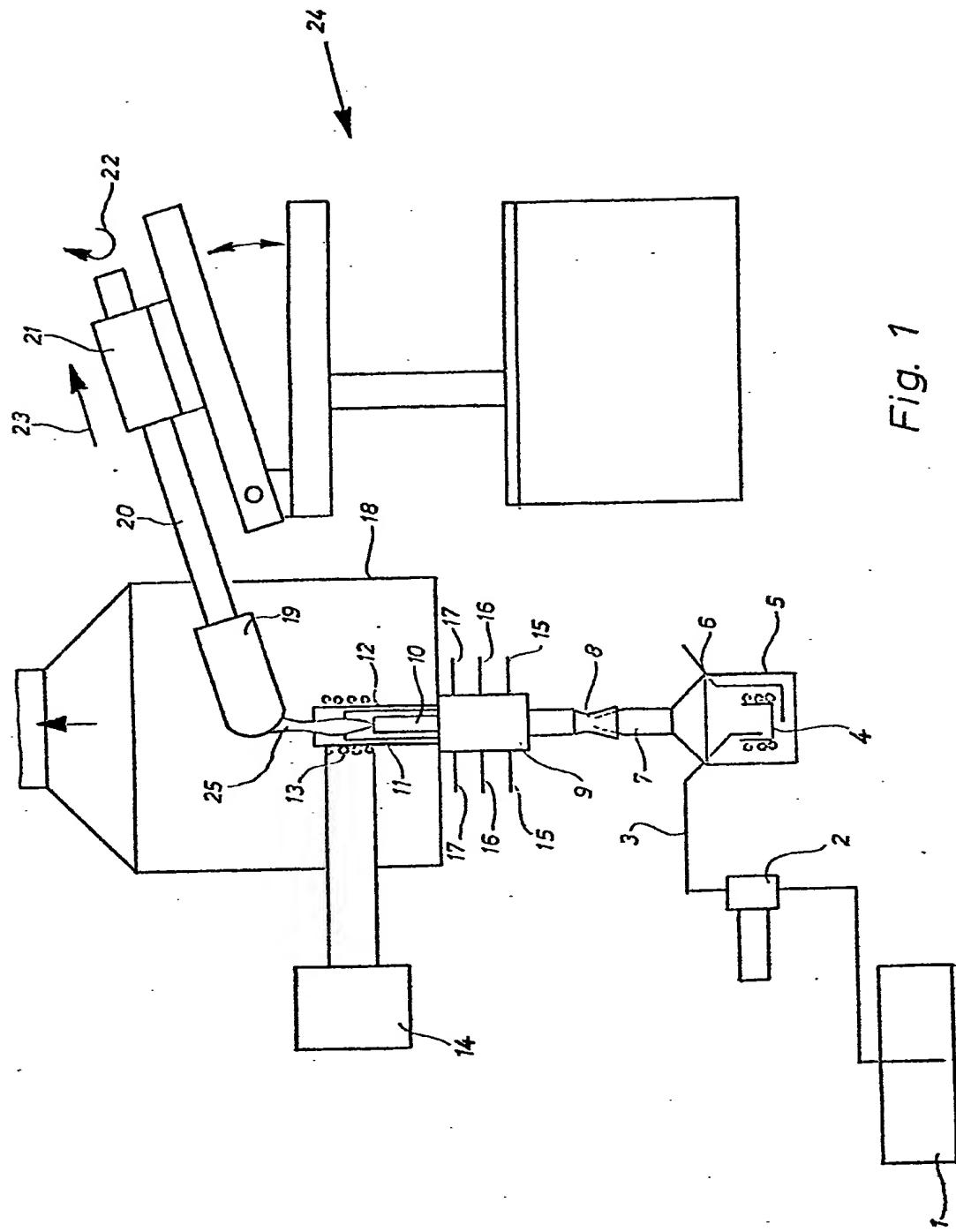
Comme représenté schématiquement à la figure 2, on peut utiliser comme support au lieu du tampon 19 une tige 19' en verre au quartz 25 synthétique exempt d'ions OH, maintenue dans les dispositifs de support 26, déplaçables longitudinalement, et des moyens pour la rotation de la tige 19' (flèches 27, 28). Le verre au quartz synthétique dopé au fluor se dépose alors en une gaine 29 sur la tige 19'. Le produit ainsi obtenu peut être alors directement étiré en une fibre optique.

30 L'utilisation d'un brûleur à plasma comportant trois tubes en verre au quartz concentriques décalés, dont le tube extérieur dépasse du tube moyen et du tube intérieur, et le tube moyen du tube intérieur, et le balayage des tubes intérieur et moyen avec chaque fois un gaz séparateur, de préférence l'oxygène, a l'avantage qu'il ne peut se former 35 de SiO_2 sur le brûleur.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation de verre au quartz synthétique exempt d'ions OH, par oxydation d'un composé de silicium exempt d'hydrogène dans un courant gazeux exempt d'hydrogène, contenant de l'oxygène élémentaire et/ou de l'oxygène lié, et dépôt du produit d'oxydation sous forme d'une masse vitreuse sur un support stable à la chaleur, le courant gazeux étant envoyé dans un brûleur à plasma à commande par induction, caractérisé en ce que, pour obtenir un abaissement prédéterminé de l'indice de réfraction du verre au quartz synthétique, on envoie dans la flamme du brûleur à plasma un composé du fluor exempt d'hydrogène à l'état vapeur, se décomposant à la chaleur, en particulier le dichlorodifluorométhane CCl_2F_2 , en quantité d'au moins 500 g/kg de SiO_2 formé.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute le composé de fluor à l'état de vapeur à l'oxygène introduit pour 10 le maintien de la flamme du brûleur à plasma.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le produit d'oxydation se dépose sous forme d'une gaine sur un support en forme de tige en verre au quartz synthétique exempt d'ions OH ou en verre au quartz synthétique dont l'indice de 20 réfraction est augmenté par addition d'ions métalliques élevant la valeur de l'indice de réfraction, ledit support se déplaçant pendant le dépôt dans la direction longitudinale et en rotation.
- 25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le produit d'oxydation se dépose sur un support en forme de tige en verre au quartz dont l'indice de réfraction est augmenté par des ions métalliques élevant l'indice de réfraction et diminue avec la distance à l'axe de la tige.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on élève ou on abaisse pendant le dépôt la quantité du composé de fluor ajouté.
- 35 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on élève la quantité de fluor lorsque l'épaisseur de la gaine augmente.
7. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend un brûleur à plasma commandé par induction, comportant trois tubes concentriques et décalés en verre au quartz dont le tube extérieur est le plus long et le tube intérieur le plus court.

8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que les trois tubes sortent d'un récipient métallique et sont étanchéifiés les uns par rapport aux autres et par rapport à l'atmosphère du récipient métallique.
- 5 9. Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le tube extérieur et le tube moyen sont reliés chacun à une conduite d'alimentation en gaz de séparation, en particulier de l'oxygène.
10. Utilisation du verre au quartz synthétique dopé au fluor, préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
- 10 comme matériau pour la gaine d'une fibre optique.



PL. II.2

2321459

